

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002 年 5 月 2 日 (02.05.2002)

PCT

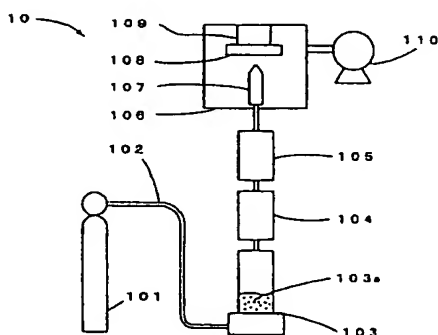
(10) 国際公開番号  
WO 02/34966 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C23C 24/00 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/09305 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鳩野広典 (HATONO, Hironori) [JP/JP]. 清原正勝 (KIYOHARA, Masakatsu) [JP/JP]. 森 勝彦 (MORI, Katsuhiko) [JP/JP]. 横山達郎 (YOKOYAMA, Tatsuro) [JP/JP]. 吉田篤史 (YOSHIDA, Atsushi) [JP/JP]. 伊藤朋和 (ITO, Tomokazu) [JP/JP]; 〒802-8601 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内 Fukuoka (JP). 明渡 純 (AKEDO, Jun) [JP/JP]; 〒305-8564 茨城県つくば市東一丁目1番1号 独立行政法人 産業技術総合研究所 つくばセンター内 Ibaraki (JP).  
(22) 国際出願日: 2001 年 10 月 23 日 (23.10.2001)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願 2000-322843  
2000 年 10 月 23 日 (23.10.2000) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人 産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区霞ヶ関一丁目3番1号 Tokyo (JP). 東陶機器株式会社 (TOTO LTD.) [JP/JP]; 〒802-8601 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 Fukuoka (JP).  
(74) 代理人: 小山 有 (KOYAMA, Yuu); 〒102-0083 東京都千代田区麹町5丁目7番地 秀和紀尾井町TBRビル 922号 Tokyo (JP).  
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITE STRUCTURE AND METHOD AND APPARATUS FOR MANUFACTURE THEREOF

(54) 発明の名称: 複合構造物およびその作製方法並びに作製装置



(57) Abstract: A structure which comprises a disperse system comprising crystals of two or more types of brittle materials such as a ceramic and a metalloid, wherein the part of the structure composed of crystals of the brittle materials is polycrystalline, crystals constituting the polycrystalline part exhibits substantially no orientation, and a grain boundary comprising a glassy substance is substantially absent at the interface of the crystals constituting the polycrystalline part. The structure comprises two or more types of brittle materials, can be prepared with no heating or firing process, and has novel properties.

(57) 要約:

構造物は、2種以上のセラミックスや半金属などの脆性材料の結晶が分散し、前記脆性材料からなる部分は多結晶であり、この多結晶の部分を構成する結晶は実質的に結晶配向性がなく、また前記結晶同士の界面にはガラス質からなる粒界層が実質的に存在しない構成となっている。これにより、加熱・焼成工程を伴わないで新規の特性を有する2種以上の脆性材料からなる構造物を得ることができる。



LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,  
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 複合構造物およびその作製方法並びに作製装置

## 5 技術分野

本発明は、2種以上のセラミックスや半導体などの脆性材料を複合化した構造物、この構造物を基板表面に形成した複合構造物およびその作製方法並びに作製装置に関する。

本発明に係る構造物および複合構造物は、例えば、ナノコンポジット磁石、  
10 磁気冷凍素子、耐摩耗表面コート、周波数応答性の異なる圧電材料を混在させた高次構造圧電体、発熱体、広温度領域で特性を発揮する高次構造誘電体、光触媒材料とその誘発物質、保水性・親水性・撥水性などの諸特性を持つ材料を混在させた機能性表面コート、微細な機械部品、磁気ヘッドの耐摩耗コート、  
15 静電チャック、摺動部材、金型などの耐摩耗コートおよび摩耗部、欠損部の補修、静電モータの絶縁コート、人工骨、人工歯根、コンデンサ、電子回路部品、酸素センサ、酸素ポンプ、バルブの摺動部、歪ゲージ、感圧センサ、圧電アクチュエータ、圧電トランス、圧電ブザー、圧電フィルタ、光シャッター、自動車のロックセンサ、超音波センサ、赤外線センサ、防振板、切削加工用工具、  
20 複写機ドラムの表面コート、多結晶太陽電池、色素増感型太陽電池、包丁・ナイフの表面コート、ボールペンのボール、温度センサ、ディスプレイの絶縁コート、超伝導体薄膜、ジョセフソン素子、超塑性構造体、セラミックス発熱体、マイクロ波誘電体、撥水コート、反射防止膜、熱線反射膜、UV吸収膜、層間絶縁膜（IMD）、シャロートレンチアイソレーション（STI）などに利用することが可能である。

25

## 背景技術

一般に複合材料といわれるもののうち、セラミックスなどの脆性材料からな

る複合材料は、構造材あるいは機能材料として発展してきており、マトリックス中に粒子や繊維を分散した旧来のややマクロ的な材料から、近年では結晶レベルで複合化を目指したメソスコピック複合材料やナノ複合材料が脚光を浴びつつある。このナノ複合材料には結晶粒内や結晶粒界に異種材質のナノサイズ結晶を導入した粒内ナノ複合型とナノサイズの異種の結晶同士を混在させたナノナノ複合型がある。ナノ複合材料には今までにない特性を発揮するものが期待され、研究論文も発表されている。

NEW CERAMICS (1997: No.2) には、共沈反応によってアルミナ原料粉の周囲をジルコニア系超微粒子で囲むようにした原料作製し、この原料を焼結することでナノ複合体を得ることが記載されている。

ニューセラミックス (1998 Vol.11 No.5) には、セラミックス微粒子表面に無電解めっき法などのケミカルプロセスを行って、PZT原料粉の表面にAgまたはPt粒子を析出させた複合粉末を作製し、この複合粉末を焼結してナノ複合体を得ることが記載されている。

同じく、ニューセラミックス (1998 Vol.11 No.5) には、ナノ複合体用の材料として、 $Al_2O_3/Ni$ 、 $Al_2O_3/Co$ 、 $Zr_2O/Ni$ 、 $Zr_2O/SiC$ 、 $BaTiO_3/SiC$ 、 $BaTiO_3/Ni$ 、 $ZnO/NiO$ 、 $PZT/Ag$ などが挙げられ、これらを焼結することでナノ複合体を得ることが記載されている。

これら論文に開示されたナノ複合体はいずれも焼結によって得られるため、粒成長が起こり粒子サイズが粗大化しやすく、焼成時に酸化しないものであることなどの制限を受ける。また、加熱工程を含む為、低融点材料へのナノ複合材料の直接コーティングは不可能である。また結晶粒界に偏析層を形成することも多々あり、異種の粉末の混合比率が大きく違う場合では、結晶粒径の制御がかなわなくなり、結晶粒の粗大化を招くこととなるという自由度の低さがあった。

上記のナノ複合体が焼結によって得られるのに対し、Materials Integration (2000 Vol.13 No.4) には、反応性低電圧マグネトロンスパッタ法にて、

Crターゲットを用い、 $O_2$ 分圧を変化させることで、種々のCr/CrO<sub>x</sub>ナノ複合薄膜を得ることが記載されている。しかしながら、この方法では異種の混合微粒子を層状積層ではなく、粒子分散型としてナノレベル結晶を堆積させることはできない。

5 一方、最近では新たな被膜形成方法として、ガスデポジション法（加集誠一郎：金属 1989年1月号）や静電微粒子コーティング法（井川 他：昭和52年度精密機械学会秋季大会学術講演会前刷）が知られている。前者は金属やセラミックス等の超微粒子をガス攪拌にてエアロゾル化し、微小なノズルを通して加速せしめ、基材に衝突した際に運動エネルギーの一部が熱エネルギー  
10 に変換され、微粒子間あるいは微粒子と基材間を焼結することを基本原理としており、後者は微粒子を帯電させ電場勾配を用いて加速せしめ、この後はガスデポジションと同様に衝突の際に発生する熱エネルギーを利用して焼結することを基本原理としている。

そして、上記のガスデポジション法を異種の混合微粒子に応用した先行技術  
15 として、特公平3-14512号（特開昭59-80361号）公報、特開昭59-87077号公報、特公昭64-11328号（特開昭61-209032号）公報および特開平6-116743号公報に開示される技術が知られている。

上記の各公報に提案されている内容は、異種の微粒子がAg、Ni 或いはFe  
20 eなどの金属（延性材料）であり、異なる2種以上のセラミックス（脆性材料）の複合化についての具体的な示唆はない。

また、上記の技術は原料の超微粒子を熔融または半熔融状態にすることで接着剤を用いることなく混合微粒子からなく膜を形成するのを基本原理としているため、赤外線加熱装置などのアシスト的な加熱装置を備えている。

25 一方、ナノ複合体ではないが、加熱手段による加熱なくして超微粒子の膜を形成する方法を本発明者らは特開2000-212766号公報に提案している。この特開2000-212766号公報に開示される技術は、粒径が10

nm $\sim$ 5  $\mu$ m の超微粒子に、イオンビーム、原子ビーム、分子ビーム或いは低温プラズマなどを照射することにより、超微粒子を溶融せしめることなく活性化し、この状態のまま基板に 3 m/sec $\sim$ 300 m/sec の速度で吹き付けることで、超微粒子相互の結合を促進して構造物を形成するようにしたものである。

5     以上従来技術をまとめると、従来のナノ複合体といわれるものは殆どが焼成によって得られており、結晶粒の成長を伴ってしまい、原料微粒子の平均粒径よりも複合体の平均粒径が大きくなってしまい、強度・緻密性の面で優れたものを得ることが困難である。また、結晶粒の成長を抑える提案もあるが使用できる原料が限定されてしまう。

10    更に、焼結を伴わない微粒子からの被膜形成法についても何らかの表面活性化手段を必要とし、且つセラミックスについての考察は殆どなされておらず、セラミックスなどの脆性材料を2種以上複合したナノ複合体についての言及は皆無である。

15    本発明者らは上記特開2000-212766号公報に開示される技術について引き続き追試を行ってきた。その結果、金属（延展性材料）とセラミックスや半導体などの脆性材料とでは全く異なる挙動を示すことを突き止めた。

20    即ち、脆性材料に関しては、同公報に記載された条件である微粒子の粒径を 10 nm $\sim$ 5  $\mu$ m、衝突速度を 3 m/sec $\sim$ 300 m/sec としただけでは構造物の剥離強度が不足していたり、或いは部分的に剥離しやすかったり、密度も不均一となるなどの問題はあるものの、イオンビーム、原子ビーム、分子ビーム或いは低温プラズマなどを照射することなく、つまり特別な活性化手段を用いることなく構造物を形成することができた。

上記から、本発明者らは以下の結論に到達した。

25    セラミックスは、自由電子をほとんど持たない共有結合性あるいはイオン結合性が強い原子結合状態にある。それゆえ硬度は高いが衝撃に弱い。シリコンやゲルマニウムのような半導体も延展性を持たない脆性材料である。従って脆性材料に機械的衝撃力を付加した場合、例えば結晶子同士の界面などの壁開面

に沿って結晶格子のずれを生じたり、あるいは破碎されたりなどする。これらの現象が起こると、ずれ面や破面にはもともと内部に存在し、別の原子と結合していた原子が剥き出しの状態となり、すなわち新生面が形成される。この新生面の原子一層の部分は、もともと安定した原子結合状態から外力により強制的に不安定な表面状態に晒される。すなわち表面エネルギーが高い状態となる。この活性面が隣接した脆性材料表面や同じく隣接した脆性材料の新生面あるいは基板表面と接合して安定状態に移行する。外部からの連続した機械的衝撃力の付加は、この現象を継続的に発生させ、微粒子の変形、破碎などの繰り返しにより接合の進展、それによって形成された構造物の緻密化が行われる。このようにして、脆性材料の構造物が形成される。

#### 発明の開示

本発明は上記のように脆性材料に新生面を形成させることで構造物が形成されるのであれば、この脆性材料を構成物兼バインダーとして考えれば、2種以上の脆性材料からなる複合構造物を形成することが可能で、この複合構造物は今までに存在しない特性を有するものとすることができるとの考えに基づき成したものである。

上記の知見に基づいて作製された本発明に係る複合構造物の微視的な構造は従来の製法で得られたものと明らかに異なっている。

即ち、本発明に係る構造物は、セラミックスや半導体などの脆性材料の結晶と、前記脆性材料とは異なる脆性材料の結晶および／または微細組織（原料微粒子構造に起因するアモルファス粒あるいは明らかに偏析層ではない片状組織）が分散し、前記脆性材料の結晶からなる部分（微細組織を除いた部分）は多結晶であり、この多結晶部分を構成する結晶は実質的に結晶配向性がなく、また前記結晶同士の界面にはガラス質からなる粒界層が実質的に存在しない構成となっている。

そして、上記構造物を基材表面に形成することで複合構造物となり、この場

合、構造物の一部は基材表面に食い込むアンカー部となる。

ここで、本発明を理解する上で重要となる語句の解釈を以下に行う。

(多結晶)

本件では結晶子が接合・集積してなる構造体を指す。結晶子は実質的にそれ  
5 ひとつで結晶を構成しその径は通常 5nm 以上である。ただし、微粒子が破碎さ  
れずに構造物中に取り込まれるなどの場合がまれに生じるが、実質的には多結  
晶である。

(結晶配向性)

本件では多結晶である構造物中での結晶軸の配向具合を指し、配向性がある  
10 かないかは、一般には実質的に配向性のないと考えられる粉末 X 線回折などに  
よって標準データとされた JCPDS (ASTM) データを指標として判断する。

構造物中の脆性材料結晶を構成する物質を挙げたこの指標における主要な回  
折 3 ピークのピーク強度を 100% として、構造物の同物質測定データ中、最  
も主要なピークのピーク強度をこれに揃えた場合に、他の 2 ピークのピーク強  
15 度が指標の値と比較して 30% 以内にそのずれが収まっている状態を、本件で  
は実質的に配向性がないと称する。

(界面)

本件では結晶子同士の境界を構成する領域を指す。

(粒界層)

20 界面あるいは焼結体でいう粒界に位置するある厚み (通常数 nm ~ 数  $\mu$ m)  
を持つ層で、通常結晶粒内の結晶構造とは異なるアモルファス構造をとり、ま  
た場合によっては不純物の偏析を伴う。

(アンカー部)

本件の場合には、基材と構造物の界面に形成された凹凸を指し、特に、予め  
25 基材に凹凸を形成させるのではなく、構造物形成時に、元の基材の表面精度を  
変化させて形成される凹凸のことを指す。

(平均結晶子径)



X線回折法における Scherrer の方法によって算出される結晶子のサイズであり、例えばマックスサイエンス社製 MXP-18 を使用して測定・算出する。

(内部歪)

5 微粒子に含まれる格子歪のことで、X線回折測定における Hall 法を用いて算出される値であり、微粒子を十分にアニールした標準物質を基準として、そのずれを百分率表示する。

(脆性材料微粒子、複合微粒子、複合材料微粒子の速度)

実施例 4 に示す微粒子の測定方法に従って算出した平均速度を意味する。

10 従来の焼結によって形成されるナノ複合体は、結晶が熱による粒成長を伴っており、特に焼結助剤を用いた場合には粒界層としてガラス層が生じる。

一方、本発明に係る構造物は、原料微粒子のうちの脆性材料微粒子が変形または破碎を伴うため、原料微粒子よりも構造物の構成粒子の方が小さくなっている。例えば、レーザ回折法やレーザ散乱法で計測される微粒子の平均粒径を 0.1 ~ 5  $\mu\text{m}$  とすることで、形成される構造物の平均結晶子径は 100 nm 以下となるような場合が多く、このような微細結晶子からなる多結晶体をその組織として持つ。その結果、平均結晶子径が 500 nm 以下で緻密度が 70 % 以上、または平均結晶子径が 100 nm 以下で緻密度が 95 % 以上、または平均結晶子径が 50 nm 以下で緻密度が 99 % 以上の緻密な構造物とすることができる。

20 ここで、緻密度 (%) は、文献値、理論計算値による真比重と、構造物の重量および体積値から求めた嵩比重を用い、 $\text{嵩比重} \div \text{真比重} \times 100 (\%)$  の式から算出される。

また、本発明に係る構造物の特徴は、衝突などの機械的衝撃による変形または破碎を伴うため、結晶の形状として扁平なもの或いは細長いものは存在しにくく、その結晶子形状はおおよそ粒状と見て良く、アスペクト比はおおよそ 2.0 以下となる。また微粒子が破碎した断片粒子の再接合部であるため、結晶配向を持つことはなく、ほとんど緻密質であるため、硬さ、耐摩耗性、耐食性な

どの機械的・化学的特性に優れる。

また本発明にあっては、脆性材料微粒子の破碎から再接合までが瞬時に行われるため、接合時に微細断片粒子の表面付近で原子の拡散はほとんど行われな  
い。従って、構造物の結晶子同士の界面の原子配列に乱れがなく溶解層である  
5 粒界層（ガラス層）は殆ど形成されず、形成されても1 nm以下である。その  
ため、耐食性などの化学的特性に優れる特徴を示す。

また、本発明に係る構造物には、前記構造物を構成する結晶界面近傍に、非  
化学量論的組成部すなわち欠損部や過剰部（例えば酸素が欠損していたり、水  
が物理吸着していたり、水酸基が化合している）を有するものを含む。この非  
10 化学量論的欠損部としては複合構造物を構成する金属酸化物中の酸素欠損に基  
づくものが挙げられる。非化学量論的組成部の存在は電気抵抗率などの代用特  
性やTEM・EDXによる組成分析などを用いて知ることができる。

また、本発明に係る構造物をその表面に形成する基材としては、ガラス、金  
属、セラミックス、半導体あるいは有機化合物などが挙げられ、脆性材料とし  
15 ては酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化鉄、酸化ジルコ  
ニウム、酸化イットリウム、酸化クロム、酸化ハフニウム、酸化ベリリウム、  
酸化マグネシウム、酸化珪素などの酸化物、ダイヤモンド、炭化硼素、炭化珪  
素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化バナジウム、炭化ニオブ、炭化クロ  
ム、炭化タングステン、炭化モリブデン、炭化タンタルなどの炭化物、窒化硼  
20 素、窒化チタン、窒化アルミニウム、窒化珪素、窒化ニオブ、窒化タンタルな  
どの窒化物、硼素、硼化アルミニウム、硼化珪素、硼化チタン、硼化ジルコニ  
ウム、硼化バナジウム、硼化ニオブ、硼化タンタル、硼化クロム、硼化モリブ  
デン、硼化タングステンなどの硼化物、あるいはこれらの混合物や多元系の固  
溶体、チタン酸バリウム、チタン酸鉛、チタン酸リチウム、チタン酸ストロン  
25 チウム、チタン酸アルミニウム、PZT、PLZTなどの圧電性・焦電性セラ  
ミックス、サイアロン、サーメットなどの高靱性セラミックス、水酸アパタイ  
ト、燐酸カルシウムなどの生体適合性セラミックス、シリコン、ゲルマニウム、

あるいはこれらに燐などの各種ドーブ物質を添加した半金属物質、ガリウム砒素、インジウム砒素、硫化カドミウムなどの半導体化合物などが挙げられる。

またこれら無機材料にとどまらず、硬質塩化ビニル、ポリカーボネート、アクリル、不飽和ポリエステル、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、シリコーン、フッ素樹脂などの脆性的有機材料も挙げられる。

また、本発明の構造物の厚み（基材の厚みを除いた厚み）は $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすることができる。前記構造物の表面は微視的には平滑ではない。たとえば金属の表面に高硬度の複合構造物（ナノ複合体）を被覆した耐摩耗性の摺動部材を作成する場合などには、平滑表面が要求されるため、後工程において表面の切削あるいは研磨を必要とする。このような用途においては複合構造物の堆積高さは $50\text{ }\mu\text{m}$ 程度以上とするのが望ましい。平面研削を行う場合においては、研削機の機械的制約のため、堆積高さ $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上が望ましく、この場合は数十 $\mu\text{m}$ の研削が行われるため、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の表面が平滑な薄膜を形成することになる。

また場合によっては、構造物の厚みは、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが望ましい。本発明では、高硬度、耐摩耗性、耐熱性、耐食性、耐薬品性、電氣的絶縁性などの機能を持ち、金属材料などの基板上に形成される複合構造物の膜を作成することのみならず、それ単体で利用できる複合構造物の作製も目的としている。セラミック材質の機械的強度は様々であるが、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚みの構造物であれば、例えば、セラミック基板等の用途においては、材質を選べば、十分利用可能な強度が得られる。

たとえば、基板ホルダ上に設置された金属箔の表面に複合材料超微粒子を堆積させて一部あるいは全部が $500\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚みを持つ緻密質の構造物を形成させた後、金属箔の部分除去するなどすれば、室温にて複合材質の機械構成部品を作成することが可能である。

一方、本願の複合構造物の作製方法は、2種以上の脆性材料微粒子を基材表面に同時あるいは別々に高速で衝突させ、この衝突の衝撃によって前記脆性材

料微粒子を変形または破碎させ、この変形または破碎にて生じた活性な新生面を介して前記微粒子同士を再結合せしめ、さらに前記基材の表面に食い込むアンカー部を形成して接合させ、脆性材料の結晶の結晶および／または微細組織が分散した組織からなる構造物を形成する。

5       2種以上の脆性材料微粒子を高速で衝突させる手法には、搬送ガスを用いる方法や、静電力を用いて微粒子を加速する方法、溶射法、クラスターイオンビーム法、コールドスプレー法などが挙げられる。このうち搬送ガスを用いる方法は従来ガスデポジション法と呼ばれており、金属や半導体、セラミックの微粒子を含むエアロゾルをノズルより噴出させて高速で基板に吹き付け、微粒子  
10       を基材上に堆積させることによって、微粒子の組成を持つ圧粉体などの堆積層を形成させる構造物形成法である。そのうちここでは特に構造物を基材上にダイレクトで形成する方法を超微粒子ビーム堆積法 (Ultra-Fine particles beam deposition method) あるいはエアロゾルデポジション法と呼び、この明細書では本発明に係る作製方法を以下この名称で呼ぶ。

15       超微粒子ビーム堆積法を用いて材料微粒子のエアロゾルを衝突させる場合には、混合粉体のエアロゾルを予め作製しても良いし、別々にエアロゾルを発生させて別々に衝突させるか、あるいはエアロゾルの混合比を変えつつ混合させ同時に衝突させてもよい。この場合は傾斜組成を持つ構造物を容易に形成でき好適である。

20       本発明の別態様に係る複合構造物の作製方法は、脆性材料微粒子表面に別の脆性材料をコーティングさせる工程を経て複合微粒子を形成した後、該複合微粒子を基材表面に高速で衝突させる方法を含む。

      別の脆性材料を微粒子表面にコーティングする方法としては、PVDやCVD、メカニカルアロイングを模した処理によっても良く、微粒子表面にさらに  
25       粒径の小さな超微粒子を混練などにて付着させるだけでもよい。

      また、本発明の別態様に係る複合構造物の作製方法は、2種以上の脆性材料微粒子を基材表面に盛り付け、この脆性材料微粒子に機械的衝撃力を付加し、

その衝撃により前記脆性材料微粒子を変形または破碎させ、この変形または破碎にて生じた活性な新生面を介して前記微粒子同士を再結合せしめ、さらに前記基材および／または前記延性材料微粒子との境界部に一部がその表面に食い込むアンカー部を形成して接合させ、このアンカー部の上に脆性材料の結晶および／または微細組織が分散した組織からなる構造物を形成する。

この場合も前記同様、別の脆性材料を脆性材料微粒子表面にコーティングした複合微粒子を用いることができる。

前記したように本発明は脆性材料微粒子に衝撃を与えた際の変形或いは破碎によって生じる活性な新生面に着目したものである。そして、脆性材料微粒子に内部歪が少ないと、脆性材料微粒子を衝突させた際に変形或いは破碎しにくく、逆に内部歪が大きくなると内部歪をキャンセルするために大きなクラックが生じ、衝突させる前に脆性材料微粒子が破碎・凝集し、この凝集物を基材に衝突させても新生面は形成されにくい。したがって、本発明に係る複合構造物を得るには、脆性材料微粒子の粒径および衝突速度は重要であるが、それ以上に原料の脆性材料微粒子に予め所定範囲の内部歪を与えておくことが重要である。最も好ましい内部歪としては、クラックが形成される直前まで大きくなった歪ということになるが、多少クラックが形成されていても内部歪が残っている微粒子であれば構わない。

本発明に係る複合構造物の作製方法（超微粒子ビーム堆積法）にあつては、前記脆性材料微粒子は平均粒径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ で、予め内部歪の大きなものを用いることが好ましい。またその速度は $50 \sim 450 \text{ m/s}$ の範囲内が好ましく、さらに好ましくは $150 \sim 400 \text{ m/s}$ である。これらの条件は基材に衝突させた際などに新生面が形成されるかに密接に関係しており、粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 未満では、粒径が小さすぎて破碎や変形が生じにくい。 $5 \mu\text{m}$ を超えると一部破碎は起こるものの、実質的にはエッチングによる膜の削り取り効果が現れるようになり、また破碎が生じないで微粒子の圧粉体の堆積に止まる場合が生じる。同じく、この平均粒径で構造物形成を行なう場合、 $50 \text{ m/s}$ 以下では、

圧粉体が構造物中へ混在する現象が観察されており、450 m/s 以上では、エッチング効果が目立つようになり、構造物形成効率が低下することがわかっている。これら速度の測定方法は実施例 4 に基づく。

本発明に係る複合構造物の作製方法の特徴の 1 つは、室温あるいは比較的低温で行える点であり、基材として樹脂などの融点の低い材料を選定することができる。

ただし、本発明方法においては加熱工程を付加してもよい。本発明の構造物形成時には微粒子の変形・破碎時にはほとんど発熱は起こらず緻密質構造物が形成されるところに特徴があり、室温環境で十分に形成できる。従って構造物形成時に熱の関与が必ずしも要るわけではないが、微粒子の乾燥や表面吸着物の除去、活性化のための加熱や、アンカー一部形成の補助、複合構造物の使用環境などを考えた構造物と基材との熱応力の緩和、基材表面吸着物の除去、構造物形成効率の向上などを狙った基材あるいは構造物形成環境の加熱を行なうことは十分考えられる。この場合でも、微粒子や基材が溶解や焼結、極端な軟化を起こすような高温は必要ない。また前記多結晶脆性材料からなる構造物を形成した後に、当該脆性材料の融点以下の温度で加熱処理して結晶の組織制御を行うことが可能である。

また、本発明に係る複合構造物の作製方法においては、原料微粒子に形成された新生面の活性をある程度の時間持続させるために、減圧下で行なうことが好ましい。

また、超微粒子ビーム堆積法により本発明に係る複合構造物の作製方法を実施する場合には、酸素ガスなど搬送ガスの種類および/または分圧を制御して、前記脆性材料からなる構造物を構成する化合物の元素量を制御したり、構造物中の酸素の量を制御することで、構造物の電気的特性・機械的特性・化学的特性・光学的特性・磁気的特性を制御するということも考えられる。

即ち、酸化アルミニウムなどの酸化物を超微粒子ビーム堆積法の原料微粒子として用い、これに使用するガスの酸素分圧を抑えて構造物形成を行なうと、

微粒子が破碎し、微細断片粒子を形成した際に、微細断片粒子の表面から酸素が気相中に抜け出して、表面相で酸素の欠損が起こるなどのことが考えられる。このあと微細断片粒子同士が再接合するため、結晶粒同士の界面近傍に酸素欠損層が形成される。また、欠損させる元素は酸素に限らず、窒素、硼素、炭素などもでもよく、これらも特定のガス種のガス分圧を制御して、気相・固相間の元素量の非平衡状態による分配あるいは反応による元素の脱落によって達成されることが考えられる。

また、本発明に係る複合構造物作製装置の特徴は、二種類以上の脆性材料微粒子をガス中に分散させて発生させたエアロゾルを発生させるエアロゾル発生器と、エアロゾルを基材に向けて噴射するノズルと、エアロゾル中の脆性材料微粒子を分級する分級器とを備えている。

また、本発明に係る他の態様に係る複合構造物作製装置の特徴は、上記分級器の代わりに或いは分級器とともにエアロゾル中の脆性材料微粒子の凝集を解砕する解砕器を備えている。

更に他の態様に係る複合構造物作製装置の特徴は、脆性材料微粒子の表面に該脆性材料微粒子とは異なる一種類以上の脆性材料をコーティングさせて前記複合微粒子を形成するコーティング装置と、エアロゾル発生器と、エアロゾルを噴射するノズルとを備えている。

前記エアロゾル発生器と前記ノズルとの間に、エアロゾル中の前記複合微粒子の凝集を解砕する解砕器および／または前記エアロゾル中の前記複合微粒子を分級する分級器を設けることが可能である。

また、脆性材料微粒子または複合微粒子に内部歪を印加する歪付与装置を備えることも可能である。

## 図面の簡単な説明

【図 1】 本発明の一態様としての構造物作製装置を示す図。

【図 2】 本発明の一態様としての構造物作製装置を示す図。

【図 3】 酸化アルミニウムと酸化珪素からなる構造物の SEM イメージ。

【図 4】 アルミニウムと珪素および酸素の元素分布を E P M A で測定した結果の写真。

【図 5】 実施例 2 に係る複合構造物並びに P Z T 単一相の D - E ヒステリシス特性結果。

【図 6】 実施例 2 に係るソーヤ・ターフ回路図。

【図 7】 実施例 2 に係る複合構造物の  $Al_2O_3$  量比に伴うビッカース硬度測定結果。

【図 8】 実施例 3 に係るところの P Z T /  $Al_2O_3$  の複合構造物の透過型電子顕微鏡写真。

【図 9】 微粒子速度測定装置図

発明を実施するための最良の形態

次に本発明に基づく構造物の作製方法、作製装置についての態様を述べる。

15 図 1 は複合構造物作製装置の一態様を示したもので、複合構造物作製装置 10 は、窒素ガスポンプ 101 が、搬送管 102 を介してエアロゾル発生器 103 に接続され、その下流側に解砕器 104 が、さらに下流側に分級器 105 が設置されている。これらを通じている搬送管 102 の先に構造物形成室 106 内に設置されたノズル 107 が配置される。ノズル 107 の開口の先には鉄製の基板 108 が X Y ステージ 109 に取り付けられて設置されている。構造物形成室 106 は真空ポンプ 110 に接続されている。エアロゾル発生器 103 は酸化アルミニウム微粒子と酸化珪素微粒子の混合粉末 103a を内蔵している。

25 以上の構成からなる複合構造物作製装置 10 の作用を次に述べる。予め図示しない歪付与装置である遊星ミルにて粉碎することにより、内部ひずみを与えられた酸化アルミニウム微粒子および酸化珪素微粒子を混合して混合粉末 103a を準備し、これをエアロゾル発生器 103 内に充填する。窒素ガスポンプ



101より搬送管102を通じて混合粉末103aを装填したエアロゾル発生器103内に窒素ガスを導入し、エアロゾル発生器103を作動させて酸化アルミニウム微粒子と酸化珪素微粒子を含むエアロゾルを発生させる。エアロゾル中の微粒子は凝集しており、おおよそ100 $\mu$ mの二次粒子を形成しているが、これを搬送管102を通じて解砕器104に導入して一次粒子を多く含むエアロゾルに変換する。その後分級器105に導入して、解砕器104では解砕しきれずにエアロゾル中にまだ存在している粗大な二次粒子を除去してさらに一次粒子リッチなエアロゾルに変換し、導出する。その後構造物形成室106内に設置されたノズル107から高速で基板105に向けて噴射させる。ノズル107の先に設置された基板108にエアロゾルを衝突させつつ、基板108をXYステージ109により揺動させて、基板108上の一定面積の上に薄膜構造物を形成させた。構造物形成室106は真空ポンプ110により約10kPaの減圧環境下に置かれる。

なお、上述する構造物形成工程のうち、エアロゾル発生器103、解砕器104、分級器105は別体でもよいし、一体でもよい。解砕器の性能が十分であれば分級器は必要ない。また二種類の微粒子のミル粉碎は、予め粉体を混合させてから行っても良いし、別に粉碎を行って後に混合しても良い。それぞれの微粒子の硬度が極端に違う場合は、混合させてからのミル粉碎により、内部歪を印加させるとともに、柔らかい微粒子を破碎して硬い微粒子の表面をコーティングさせる複合微粒子が作製しても良い。すなわちこの場合は複合微粒子による構造物形成となる。勿論別の方法で作製した複合微粒子をこの複合構造物作製装置に当てはめることは可能であり、複合微粒子はミル粉碎に限らず、PVD、CVD、めっき、ゾルゲル法などの様々な手法を用いて予め作製しておくことができる。

脆性材料微粒子の種類は二種類に限らず、いくつも混合させることは容易であるし、その混合比も任意に設定できるため、構造物の組成を自由に制御でき好適である。これは複合微粒子についても同じ事がいえる。使用するガスも窒

素ガスに限らず、アルゴン、ヘリウムなど任意であるし、これに酸素を混合させることにより、構造物中の酸素濃度を変化させることも考えられる。

図4は、本発明における別態様の複合構造物作製装置を示す図であり、複合構造物作製装置20では、アルゴンガスポンベ201a、201bが、搬送管202a、202bを介してエアロゾル発生器203a、203bにそれぞれ接続され、さらに下流側に解砕器204a、204bが設置され、さらに下流に分級器205a、205bが設置され、さらに下流にエアロゾル濃度測定器206a、206bが設置されている。これらを通じている搬送管202a、202bはエアロゾル濃度測定器206a、206bの下流にて合流し、構造物形成室207内に設置されたノズル208に通じている。

ノズル208の開口の先には金属製の基板209がXYステージ210に取り付けられて設置されている。構造物形成室207は真空ポンプ211に接続されている。またエアロゾル発生器203a、203bおよびエアロゾル濃度測定器206a、206bは制御装置212に配線されている。エアロゾル発生器203a、203bには平均粒径が0.5 $\mu$ m程度の異種の脆性材料微粒子213a、213bをそれぞれ内蔵している。

以上の構成からなる複合構造物作製装置20の作用を次に述べる。予め図示しない歪付与装置である遊星ミルにて粉碎することにより、内部歪を与えられた脆性材料微粒子213a、213bをそれぞれエアロゾル発生器203a、203b内に装填する。次にアルゴンガスポンベ201a、201bを開栓し、アルゴンガスを搬送管202a、202bを通じてエアロゾル発生器203a、203b内へそれぞれ導入する。制御装置212の制御を受けてエアロゾル発生器203a、203bが作動し、微粒子のエアロゾルをそれぞれ発生させる。これらのエアロゾル中の微粒子は凝集しており、およそ100 $\mu$ mの二次粒子を形成しているが、解砕器204a、204bに導入して、一次粒子を多く含むエアロゾルに変換する。その後分級器205a、205bに導入して、解砕器204a、204bでは解砕しきれずにエアロゾル中にまだ存在している粗

大な二次粒子を除去されてさらに一次粒子リッチなエアロゾルに変換し導出する。その後これらのエアロゾルはエアロゾル濃度測定器 206 a、206 b 内を通り、エアロゾル中の微粒子の濃度をモニタリングした後、合流させ、構造物形成室 209 内にてノズル 207 より高速で基板 209 に向けて噴射する。

- 5        基板 209 は X Y ステージ 210 により揺動されており、エアロゾルの基板 209 への衝突位置を刻々と変化させることにより、微粒子を基板 209 上の広面積に衝突させる。この衝突の際に脆性材料微粒子 213 a、213 b が破碎あるいは変形し、これらが接合して異種の脆性材料の結晶が一次粒子の平均粒径以下の結晶サイズ、すなわちナノメートルサイズで独立に分散して存在する緻密質の構造物が形成される。また、構造物形成室 211 内は真空ポンプ 211 により排気され、内部の気圧を約 10 kPa の一定値に制御されている。

- 10        このようにして基板 209 上に異種の脆性材料が分散した構造物を形成させるが、この際エアロゾル濃度測定器 206 a、206 b のモニター結果を制御装置 212 により解析し、エアロゾル発生器 203 a、203 b にフィードバックしてエアロゾル発生量、濃度を制御することにより、構造物中の異種の脆性材料の存在比率を一定あるいは傾斜的に制御することができる。このような傾斜材料を作製する場合は、X Y ステージとの連動により、堆積高さ方向で存在比率を変えたり、基板 209 の面方向で存在分布を変えたりすることが容易である。また複数のエアロゾルを合流させずに別々のノズルを用いて噴射させて構造物を形成させることもできる。この場合は薄い堆積層からなる構造物が得られ、その厚みの制御による傾斜化も容易である。またエアロゾル発生器に内蔵させる微粒子は複合微粒子であっても良いし複数の脆性材料の混合微粒子であっても良く、目的とする構造物の構造を達成するに都合の良い内蔵方法を選択すればよい。ガスの組成も任意である。

25        (実施例 1)

遊星ミルにより歪付与を行なった平均粒径 0.4  $\mu\text{m}$  の酸化アルミニウム微粒子粉体と同じく遊星ミルにより歪付与を行なった平均粒径 0.5  $\mu\text{m}$  の酸化

珪素微粒子粉体との混合粉末を予め準備して、これを用いて超微粒子ビーム堆積法 (Ultra-Fine particles beam deposition method) により鉄基板上にアルミニウムと珪素の元素比が 75% 対 25% となるような緻密質の複合構造物を形成させた。装置は図 1 に相当するものを用いた。図 3 に形成直後の構造物の表面 SEM 写真を示す。図 4 にこの位置におけるアルミニウムと珪素および酸素の元素分布を EPMA で測定した結果を示す。これらはそれぞれ 100 nm 以下の結晶子が無配向の状態で、独立分散した形で存在しており、界面付近で酸化アルミニウムと酸化珪素の固溶体層は確認されていない。また複合構造物と基板の界面にはアンカー層が形成されていた。

#### 10 (実施例 2)

本発明における超微粒子ビーム堆積法を用いて、酸化アルミニウム : 50 wt % とチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) : 50 wt % の混合粉末を用いて SUS 304 基板上に室温で複合構造物を形成した。図 5 にこの構造物の D-E ヒステリシス測定結果をしめす。

15 測定用に試料としては、D-E 特性が測定できるように、厚み 18  $\mu$ m まで構造物表面を粒径 1  $\mu$ m のダイヤモンドペーストを用いてガラス盤上で研磨し、表面を洗浄乾燥後、構造物上面に  $\phi$  5 mm の大きさで Au 電極を真空蒸着法にて形成し、大気雰囲気中で 600  $^{\circ}$ C の温度で、1 時間の熱処理を行い測定用試料とした。なお、今回作製した酸化アルミニウム/PZT 複合構造物の物性を比較考察するために PZT : 100 wt % 原料を用いて作製した構造物も同様の方法にて準備した。D-E 特性の評価方法としては、図 6 に示すソーヤ・ターワ回路を用いて行った。ソーヤ・ターワによる測定では、試料をセット後 10 Hz の周波数で約  $\pm$  700 V の電圧を印加し、その時の電荷量をエレクトロ・メータ (Advantest 製 : TR8652) で読みとり、X-Y レコーダ (横河電機製 : フライジング・レコーダ MODEL 3655E) に記録させ D-E ヒステリシス曲線を描いた。

25 この D-E ヒステリシス曲線から電荷量 (D) が 0 となる電圧 ( $V+$ ,  $V-$ )、すなわち、強誘電体相の分極が反転する電圧の値をそれぞれ読みとり、その値

を測定に用いた構造物の厚みで割り抗電界値 ( $E+$ 、 $E-$ ) を算出し、外部電界に対する硬さを比較した。さらに、印加電圧 ( $V$ ) が 0 の際の電荷量 ( $D+$ 、 $D-$ ) をそれぞれ読みとり、その値を電極面積 ( $\phi 5\text{ mm}$ ) で割り残留分極量 ( $P_{r+}$ 、 $P_{r-}$ ) を求め、その試料の電界に対する配向度合いを求めた。

- 5     本発明によって作製した複合構造物は、酸化アルミニウムを 50 wt % 含むにも係わらず  $D-E$  曲線はヒステリシスを示すことが明らかになった。但し、 $PZT:100\%$  のものに対して、残留分極量 ( $P_r$ ) は小さくヒステリシスは小さいものの、抗電界値は約 2 倍と高い値が得られた。

- さらに、図 7 には、本発明で作製した複合構造物のマイクロビッカース硬度測定結果を示す。酸化アルミニウム量が多くなるに従い複合構造物のビッカース硬度が高くなる結果が得られた。参考までに、 $1300^{\circ}\text{C}-2$  時間の焼成で作製した  $PZT$  バルク品の硬度測定結果を図 7 に示しているが、本発明にて作製した複合構造物は、バルク品より約 1.5 倍程度高い値を示すといった興味深い結果も得られた。なお、構造物の硬度は、島津製作所製ダイナミック超微小硬度計  $DUH-W201$  を用いてビッカース圧子を 50 gf の荷重で 15 秒間印加し求めた結果を、5 点測定行い平均値を求めた。
- 10
- 15

### (実施例 3)

- 実施例 2 と同様にして酸化アルミニウム : 8.0 wt % と  $PZT:20\text{ wt \%}$  の混合粉体を用いて  $SUS304$  基板上に室温にて複合構造物を作製した。図 8 に得られた複合構造物の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察像を示す。写真中の白色粒子は酸化アルミニウム、黒色粒子は  $PZT$  を示すことが、EDX による元素分析の結果わかった。この結果から、本発明であるエアロゾルデポジション法にて作製した複合構造物は酸化アルミニウムと  $PZT$  が反応することなく 2 相共存の形で形成されていることが明らかとなった。なお、TEM 観察の結果、酸化アルミニウム微粒子、 $PZT$  微粒子は、いずれも出発時点での原料粒子サイズでは  $0.6\sim0.8\text{ }\mu\text{m}$  であったのに対して複合構造物中の粒子の大きさは約  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  サイズまで小さくなっていること、さらに、粒子の衝突
- 20
- 25

方向に対して垂直方向に層状に変形配向した膜であることも明らかになった。さらに、構造物中の酸化アルミニウムとP Z Tの量比は、出発時点での混合粉体の量比とほぼ同じであることも明らかになった。

観察結果から、酸化アルミニウム相とP Z T相が固溶することなく互いに独立に存在していることが明らかになった。また、このことは、実施例2に示したように本発明により作製した複合構造物が、D-E特性でP Z T単組成物よりも小さなヒステリシス曲線を示したこと、さらに、構造物の膜硬度もP Z T単組成物よりも大きく、酸化アルミニウム比率の増加に伴い大きくなることを示唆する結果である。

#### (実施例4)

実施例4では、構造物形成に際する微粒子の速度の測定について述べる。

前記した微粒子の速度の測定には次の方法を用いた。図9に微粒子速度測定装置を示す。図示しないチャンバー内にエアロゾルを噴射するノズル31が開口を上に向けて設置され、その先にモーターによって回転運動する回転羽根32の先に設置された基板33およびその基板表面から19mm下に離れて固定された幅0.5mmの切りかきをもつスリット34を有する微粒子速度測定装置3を配置する。ノズル31の開口から基板表面までの距離は24mmである。次に微粒子速度測定方法を記す。エアロゾルの噴射は、実際の複合構造物作製方法に準じて行う。構造物形成室内で構造物を形成する基板の代わりに、図の微粒子速度測定装置3を設置して行うことが好適である。図示しないチャンバーを減圧下におき、数kPa以下の圧力としたのちにノズル31から微粒子を含むエアロゾルが噴射させ、この状態で微粒子速度測定装置3を一定回転速度で運転させる。ノズル31の開口から飛び出した微粒子は、基板33がノズル31の上部に来た際にその一部がスリット34の切りかきの隙間を通過して基板表面に衝突し、基板33上に構造物（衝突痕）を形成する。微粒子がスリットから19mm離れた基板表面に到達する間に基板33は回転羽根32の回転によって位置を変化させているため、基板33上におけるスリット34の切り

かきからの垂線交差位置よりその変位量分ずれた位置に衝突する。この垂線交差位置から衝突して形成された構造物までの距離を表面凹凸測定により計測し、この距離およびスリット 3 4 と基板表面からの距離、回転羽根 3 2 の回転速度の値を用いて、ノズル 3 1 から噴射された微粒子の速度としては、ノズル 3 1 の開口から 5 mm 離れた場所から 2 4 mm 離れた場所までの平均速度を算出し、これを本件における微粒子の速度とした。

#### 産業上の利用可能性

10 上述のように、本発明に係る複合構造物は、2 種以上の脆性材料をナノレベルの大きさで複合化させているので、従来には存在しない特性を有する新規の物質を提供することができる。

また、本発明に係る複合構造物の作製方法によれば、膜状に限らず任意の 3 次元形状の複合構造物を作成できるので、その用途をあらゆる分野に拡大することができる。

15 更に、基材上に複合構造物を形成する場合にも、低温（室温程度）で、加熱焼成などの工程を経ないので、任意の基材を選定することが可能になる。

## 請求の範囲

1. セラミックスや半導体などの脆性材料の結晶と、前記脆性材料とは異なる脆性材料の結晶および／または微細組織が分散した構造物であって、前記脆性材料の結晶からなる部分は多結晶であり、この多結晶部分は実質的に結晶配向性がなく、また結晶界面にはガラス質からなる粒界層が実質的に存在しないことを特徴とする構造物。
2. 基材表面に、セラミックスや半導体などの脆性材料の結晶と、前記脆性材料と異なる脆性材料の結晶および／または微細組織が分散した構造物が形成された複合構造物であって、前記構造物の一部は基材表面に食い込むアンカー部となっており、前記脆性材料の結晶からなる部分は多結晶であり、この多結晶部分は実質的に結晶配向性がなく、また結晶界面にはガラス質からなる粒界層が実質的に存在しないことを特徴とする複合構造物。
3. 請求の範囲第2項に記載の複合構造物において、前記多結晶部分を構成する結晶は熱による粒成長を伴っていないことを特徴とする複合構造物。
4. 請求の範囲第2項に記載の複合構造物において、前記多結晶部分は、平均結晶子径が500nm以下で複合構造物の緻密度が70%以上であることを特徴とする複合構造物。
5. 請求の範囲第2項に記載の複合構造物において、前記多結晶部分は、平均結晶子径が100nm以下で複合構造物の緻密度が95%以上であることを特徴とする複合構造物。
6. 請求の範囲第2項に記載の複合構造物において、前記多結晶部分は、平均結晶子径が50nm以下で複合構造物の緻密度が99%以上であることを特徴とする複合構造物。
7. 請求の範囲第2項に記載の複合構造物において、前記多結晶部分を構成する結晶は、アスペクト比が2.0以下であることを特徴とする複合構造物。
8. 請求の範囲第2項に記載の複合構造物において、前記多結晶部分を構成



する結晶同士の界面に、結晶を構成する主要な金属元素以外の元素が偏析していないことを特徴とする複合構造物。

9. 請求の範囲第2項に記載の複合構造物において、前記構造物を構成する結晶の界面近傍には非化学量論的組成部を有していることを特徴とする複合構造物。

10. 請求の範囲第9項に記載の複合構造物において、前記結晶の少なくとも一種類は金属酸化物であり、かつ前記非化学量論的組成部は前記金属酸化物中の酸素の欠損あるいは過剰に基づいて非化学量論性を呈することを特徴とする複合構造物。

11. 請求の範囲第2項乃至請求の範囲第10項のいずれかに記載の複合構造物において、前記基材はガラス、金属、半金属、半導体、セラミックスあるいは有機化合物であることを特徴とする複合構造物。

12. 2種以上の脆性材料微粒子を基材表面に同時あるいは別々に高速で衝突させて前記基材表面に食い込むアンカー部を形成し、同時に衝突の衝撃によって前記2種以上の脆性材料微粒子を変形または破砕させ、この変形または破砕にて生じた活性な新生面を介して脆性材料微粒子同士を再結合せしめ、前記アンカー部の上に2種以上の脆性材料の結晶および／または微細組織が分散した組織を形成することを特徴とする複合構造物の作製方法。

13. 脆性材料微粒子表面にこれとは異なる脆性材料をコーティングさせる工程を経て複合微粒子を形成した後、該複合微粒子を基材表面に高速で衝突させて前記基材表面に食い込むアンカー部を形成し、同時に衝突の衝撃によって前記複合微粒子を変形または破砕させ、この変形または破砕にて生じた活性な新生面を介して前記複合微粒子同士を再結合せしめ、前記アンカー部の上に2種以上の脆性材料の結晶および／または微細組織が分散した構造物を形成することを特徴とする複合構造物の作製方法。

14. 2種以上の脆性材料微粒子を基材表面に盛り付け、この脆性材料微粒子に機械的衝撃力を付加して前記基材表面に食い込むアンカー部を形成し、同

時に機械的衝撃により前記脆性材料微粒子を変形または破碎させ、この変形または破碎にて生じた活性な新生面を介して前記微粒子同士を再結合せしめ、前記アンカー一部の上に2種以上の脆性材料の結晶および／または微細組織が分散した組織からなる構造物を形成することを特徴とする複合構造物の作製方法。

- 5 15. 脆性材料微粒子表面にこれとは異なる脆性材料をコーティングさせる工程を経て複合微粒子を形成した後、該複合微粒子を基材表面に盛り付け、この複合微粒子に機械的衝撃力を付加して前記基材表面に食い込むアンカー一部を形成し、同時に機械的衝撃により前記複合微粒子を変形または破碎し、この変形または破碎にて生じた活性な新生面を介して前記複合微粒子同士を再結合せしめ、前記アンカー一部の上に脆性材料の結晶および／または微細組織が分散した組織からなる構造物を形成することを特徴とする複合構造物の作製方法。

- 10 16. 請求の範囲第12項乃至請求の範囲第15項に記載の複合構造物の作製方法において、前記複合構造物を形成させる工程の前処理として、前記脆性材料微粒子または複合微粒子に内部歪を印加させる工程を設けたことを特徴とする複合構造物の作製方法。

15 17. 請求の範囲第12項乃至請求の範囲第15項に記載の複合構造物の作製方法において、この作製方法は室温で行なうことを特徴とする複合構造物の作製方法。

- 20 18. 請求の範囲第12項乃至請求の範囲第15項に記載の複合構造物の作製方法において、前記複合構造物を形成した後に、当該複合構造物の融点以下の温度で加熱処理して組織制御を行うことを特徴とする複合構造物の作製方法。

19. 請求の範囲第12項乃至請求の範囲第15項に記載の複合構造物の作製方法において、この作製方法は減圧下で行なうことを特徴とする複合構造物の作製方法。

- 25 20. 請求の範囲第12項または請求の範囲第13項に記載の複合構造物の作製方法において、前記基材表面に前記脆性材料微粒子あるいは前記複合微粒子を高速で衝突させる手段は、前記微粒子をガス中に分散させたエアロゾルを、

高速で前記基板材料に向けて噴射することとした複合構造物の作製方法。

21. 請求の範囲第12項または請求の範囲第13項または請求の範囲第20項に記載の複合構造物の作製方法において、前記脆性材料微粒子または前記複合材料微粒子の平均粒径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、前記基材に衝突する際の  
5 前記脆性材料微粒子または前記複合材料微粒子の速度が $50 \sim 450 \text{ m/s}$ であることを特徴とする複合構造物の作製方法。

22. 請求の範囲第12項または請求の範囲第13項または請求の範囲第20項に記載の複合構造物の作製方法において、前記脆性材料微粒子または前記複合材料微粒子の平均粒径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、前記基材に衝突する際の  
10 前記脆性材料微粒子または前記複合材料微粒子の速度が $150 \sim 400 \text{ m/s}$ であることを特徴とする複合構造物の作製方法。

23. 請求の範囲第20項に記載の複合構造物の作製方法において、前記ガスの種類および／または分圧を制御して、前記脆性材料からなる構造物を構成する化合物の元素量を制御することを特徴とする複合構造物の作製方法。

15 24. 請求の範囲第20項に記載の複合構造物の作製方法において、前記ガス中の酸素分圧を制御して、前記脆性材料からなる構造物中の酸素の量を制御することを特徴とする複合構造物の作製方法。

25 25. 請求の範囲第20項に記載の複合構造物の作製方法において、前記ガスの種類および／または分圧を制御して、前記複合構造物の電気的特性・機械的特性・化学的特性・光学的特性・磁気的特性を制御することを特徴とする複合構造物の作製方法。

26. 請求の範囲第20項に記載の複合物の作製方法において、前記ガス中の酸素分圧を制御して、前記複合構造物の電気的特性・機械的特性・化学的特性・光学的特性・磁気的特性を制御することを特徴とする複合構造物の作製方法。

27. 2種以上の脆性材料微粒子を基材表面に同時あるいは別々に高速で衝突させて前記基材表面に食い込むアンカー部を形成し、同時に衝突の衝撃によ

って前記２種以上の脆性材料微粒子を変形または破砕させ、この変形または破砕にて生じた活性な新生面を介して脆性材料微粒子同士を再結合せしめ、前記アンカー一部を形成して接合させ、脆性材料の結晶および／または微細組織が分散した組織を形成することで得られた複合構造物。

5 28. 脆性材料微粒子表面にこれとは異なる脆性材料をコーティングさせる工程を経て複合微粒子を形成した後、該複合微粒子を基材表面に高速で衝突させて前記基材表面に食い込むアンカー一部を形成し、同時に衝突の衝撃によって前記複合微粒子を変形または破砕させ、この変形または破砕にて生じた活性な新生面を介して前記複合微粒子同士を再結合せしめ、前記アンカー部分の上に2  
10 種以上の脆性材料の結晶および／または微細組織が分散した構造物を形成することで得られた複合構造物。

29. ２種以上の脆性材料微粒子を基材表面に盛り付け、この脆性材料微粒子に機械的衝撃力を付加して前記基材表面に食い込むアンカー一部を形成し、同時に機械的衝撃により前記脆性材料微粒子を変形または破砕させ、この変形または破砕にて生じた活性な新生面を介して前記微粒子同士を再結合せしめ、前  
15 記アンカー部分の上に２種以上の脆性材料の結晶および／または微細組織が分散した組織からなる構造物を形成することで得られた複合構造物。

30. 脆性材料微粒子表面にこれとは異なる脆性材料をコーティングさせる工程を経て複合微粒子を形成した後、該複合微粒子を基材表面に盛り付け、こ  
20 の複合微粒子に機械的衝撃力を付加して前記基材表面に食い込むアンカー一部を形成し、同時に機械的衝撃により前記複合微粒子を変形または破砕し、この変形または破砕にて生じた活性な新生面を介して前記複合微粒子同士を再結合せしめ、前記アンカー部分の上に脆性材料の結晶および／または微細組織が分散した組織からなる構造物を形成することで得られた複合構造物。

25 31. 請求の範囲第27項乃至請求の範囲第30項に記載の複合構造物において、前記構造物を形成させる工程の前処理として、前記脆性材料微粒子に内部歪を印加させる工程を設けてなる複合構造物。

32. 請求の範囲第27項乃至請求の範囲第30項に記載の複合構造物において、前記脆性材料微粒子は、平均粒径が0.1～5 $\mu$ mであることを特徴とする複合構造物。

33. 請求の範囲第27項乃至請求の範囲第30項に記載の複合構造物において、この複合構造物は室温で作製されることを特徴とする複合構造物。

34. 請求の範囲第27項乃至請求の範囲第30項に記載の複合構造物において、前記複合構造物を形成した後に、前記複合構造物の融点以下の温度で加熱処理して組織制御を行うことを特徴とする複合構造物。

35. 請求の範囲第27項乃至請求の範囲第30項に記載の複合構造物において、この複合構造物は減圧下で作製されることを特徴とする複合構造物。

36. 請求の範囲第27項または請求の範囲第28項に記載の複合構造物において、前記基材表面に微粒子を高速で衝突させる手段は、この微粒子をガス中に分散させたエアロゾルを、高速で前記基板に向けて噴射することとした複合構造物。

37. 請求の範囲第36項に記載の複合構造物において、前記ガスの種類および／または分圧を制御して、前記脆性材料からなる構造物を構成する化合物の元素量を制御して得られることを特徴とする複合構造物。

38. 請求の範囲第36項に記載の複合構造物において、前記ガス中の酸素分圧を制御して、前記脆性材料からなる構造物中の酸素の量を制御して得られることを特徴とする複合構造物。

39. 請求の範囲第36項に記載の複合構造物において、前記ガスの種類および／または分圧を制御して、前記複合構造物の電気的特性・機械的特性・化学的特性・光学的特性・磁気的特性を制御して得られることを特徴とする複合構造物。

40. 請求の範囲第36項に記載の複合構造物において、前記ガス中の酸素分圧を制御して、前記複合構造物の電気的特性・機械的特性・化学的特性・光学的特性・磁気的特性を制御して得られることを特徴とする複合構造物。

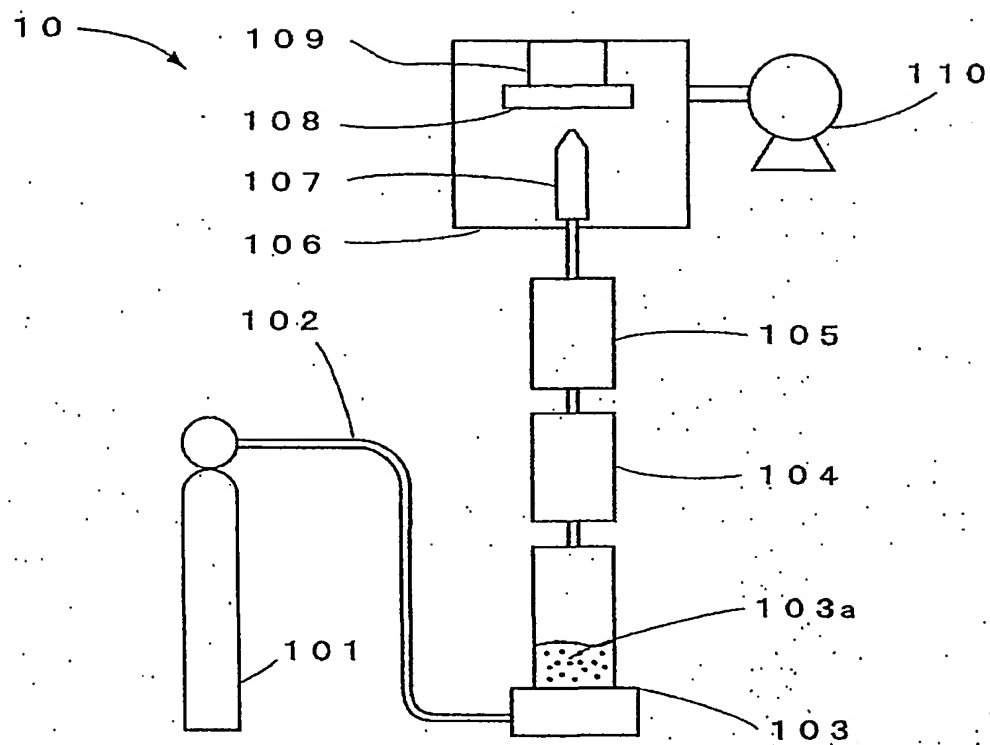
- 4 1. 二種類以上の脆性材料微粒子をガス中に分散させて発生させたエアロゾルを基材に高速で噴射・衝突させて脆性材料の結晶および／または微細組織が分散した構造物を作製する複合構造物作製装置において、前記エアロゾルを発生させる一つ以上のエアロゾル発生器と、エアロゾルを噴射する一つ以上の  
5 ノズルと、エアロゾル中の脆性材料微粒子を分級する一つ以上の分級器とを備えたことを特徴とする複合構造物作製装置。
- 4 2. 二種類以上の脆性材料微粒子をガス中に分散させて発生させたエアロゾルを基材に高速で噴射・衝突させて該脆性材料の結晶および／または微細組織が分散した構造物を作製する複合構造物作製装置において、前記エアロゾル  
10 を発生させる一つ以上のエアロゾル発生器と、エアロゾルを噴射する一つ以上のノズルと、エアロゾル中の脆性材料微粒子の凝集を解砕する一つ以上の解砕器とを備えたことを特徴とする複合構造物作製装置。
- 4 3. 二種類以上の脆性材料微粒子をガス中に分散させて発生させたエアロゾルを基材に高速で噴射・衝突させて該脆性材料の結晶および／または微細組織が分散した構造物を作製する複合構造物作製装置において、前記エアロゾル  
15 を発生させる一つ以上のエアロゾル発生器と、エアロゾルを噴射する一つ以上のノズルと、エアロゾル中の脆性材料微粒子の凝集を解砕する一つ以上の解砕器と、エアロゾル中の脆性材料微粒子を分級する一つ以上の分級器とを備えたことを特徴とする複合構造物作製装置。
- 20 4 4. 脆性材料微粒子の表面に、該脆性材料微粒子とは異なる脆性材料をコーティングさせた複合微粒子を、ガス中に分散させて発生させたエアロゾルを基材に高速で噴射・衝突させて脆性材料の結晶および／または微細組織が分散した構造物を作製する複合構造物作製装置において、前記脆性材料微粒子の表面に該脆性材料微粒子とは異なる一  
25 種類以上の脆性材料をコーティングさせて前記複合微粒子を形成するコーティング装置と、前記エアロゾルを発生させるエアロゾル発生器と、前記エアロゾルを噴射するノズルとを備えたことを特徴とする複合構造物作製装置。

4 5. 請求の範囲第4 4項に記載の複合構造物作製装置において、前記エアロゾル発生器と前記ノズルとの間に、前記エアロゾル中の前記複合微粒子の凝集を解砕する解砕器および／または前記エアロゾル中の前記複合微粒子を分級する分級器を備えたことを特徴とする複合構造物作製装置。

- 5 4 6. 請求の範囲第4 1項乃至請求の範囲第4 5項に記載の複合構造物作製装置において、前記脆性材料微粒子または前記複合微粒子に内部歪を印加する歪付与装置を備えたことを特徴とする複合構造物作製装置。

1 / 9

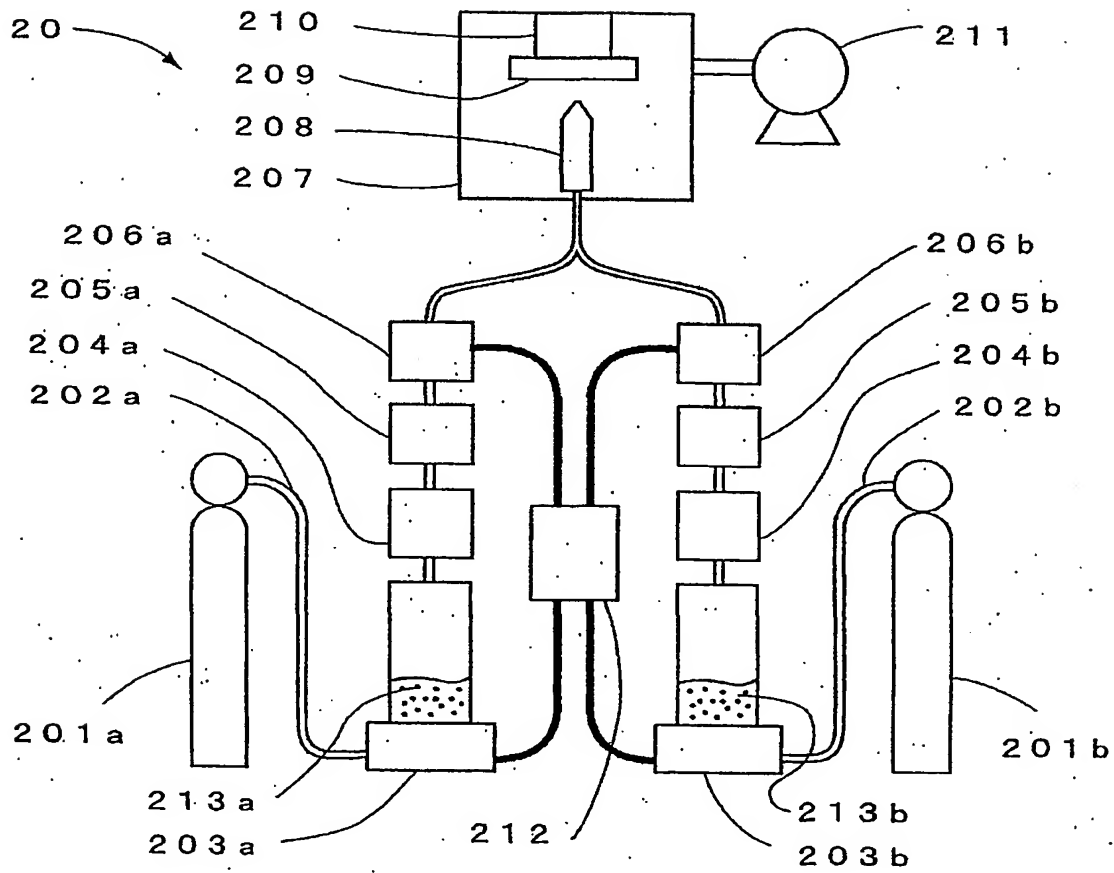
第1図





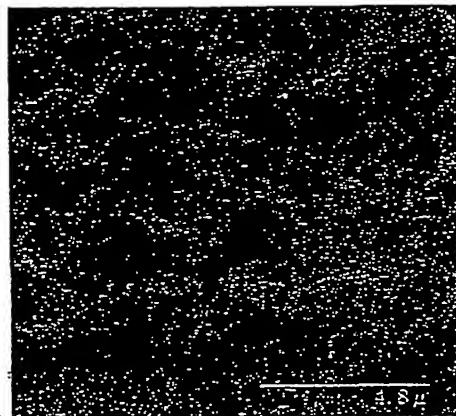
2/9

第2図

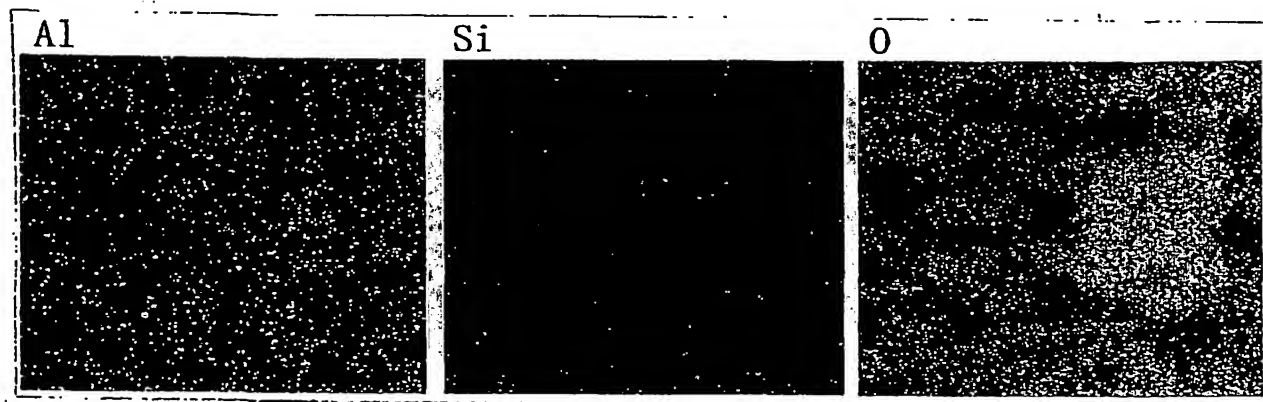


3 / 9

第3図

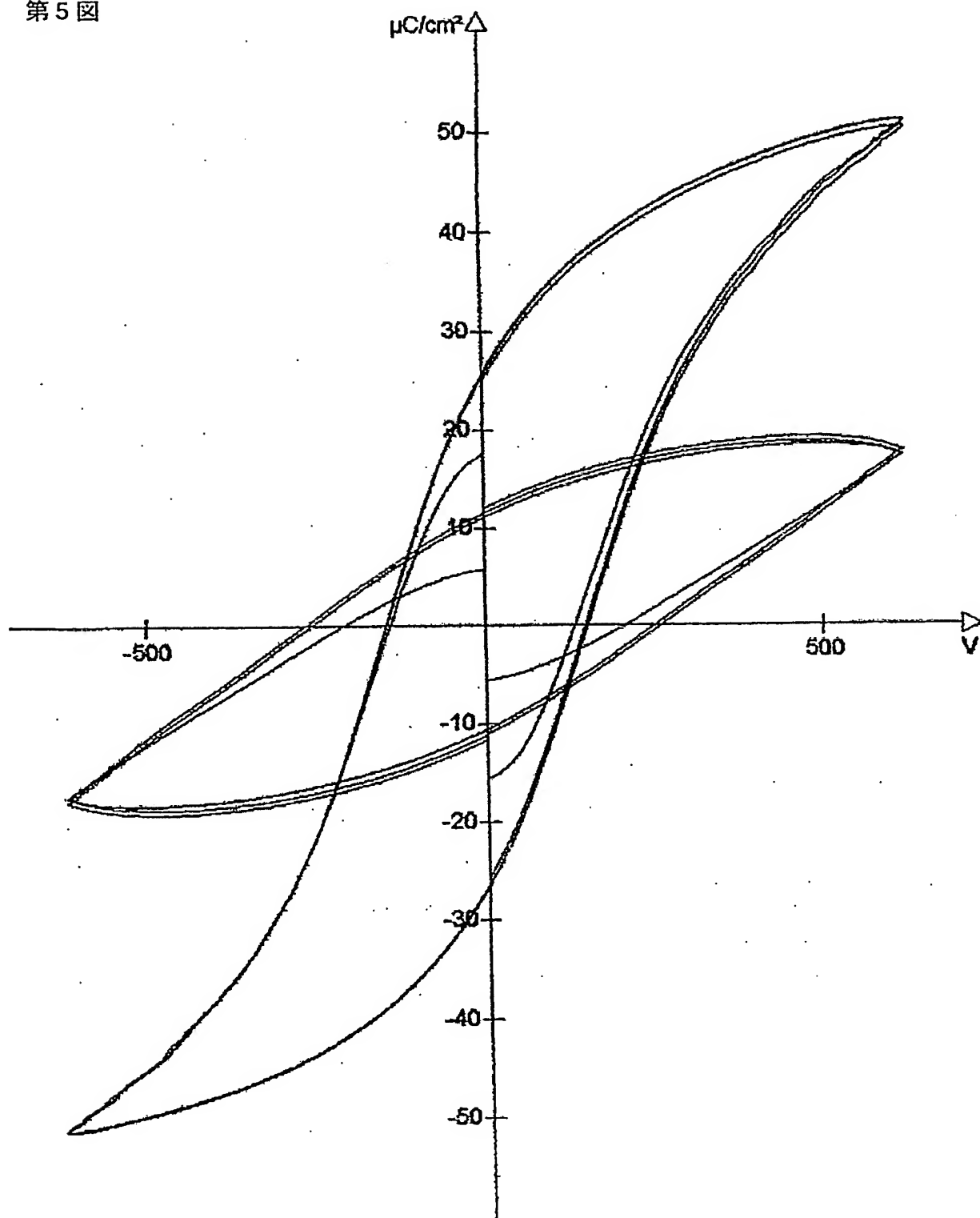


第4図



5 / 9

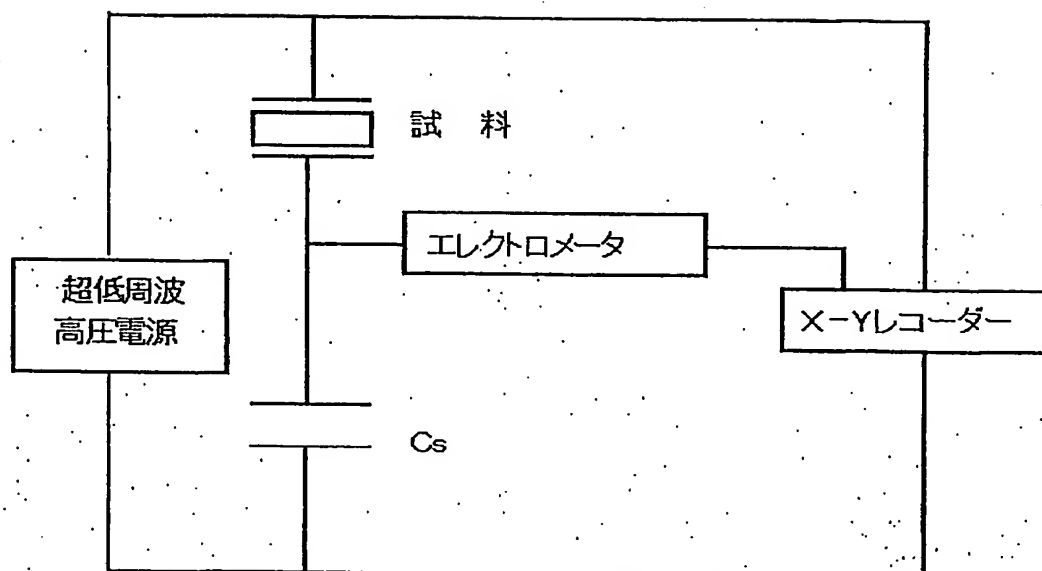
第5図



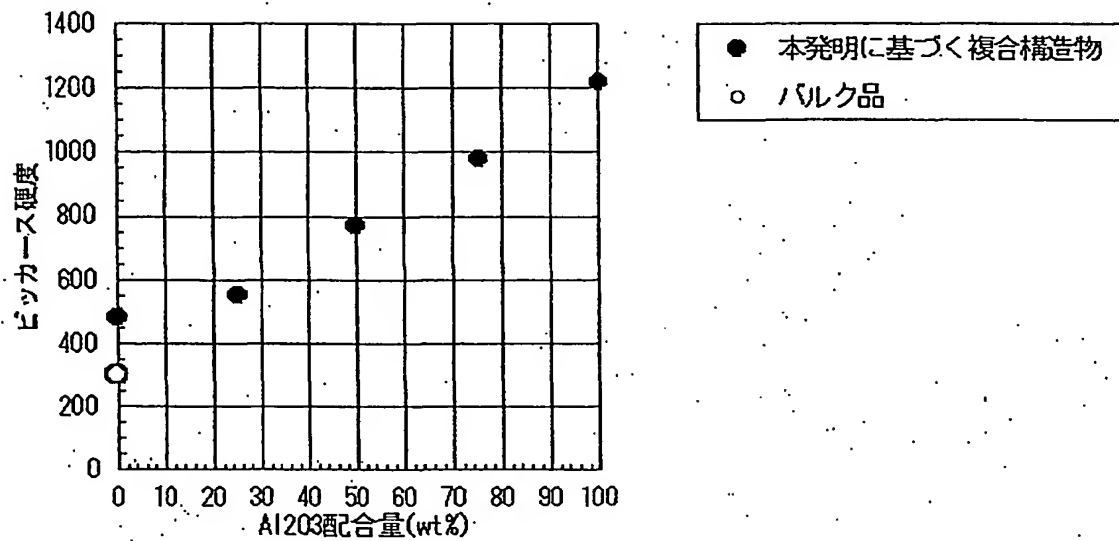
差替え用紙 (規則26)

6 / 9

第6図



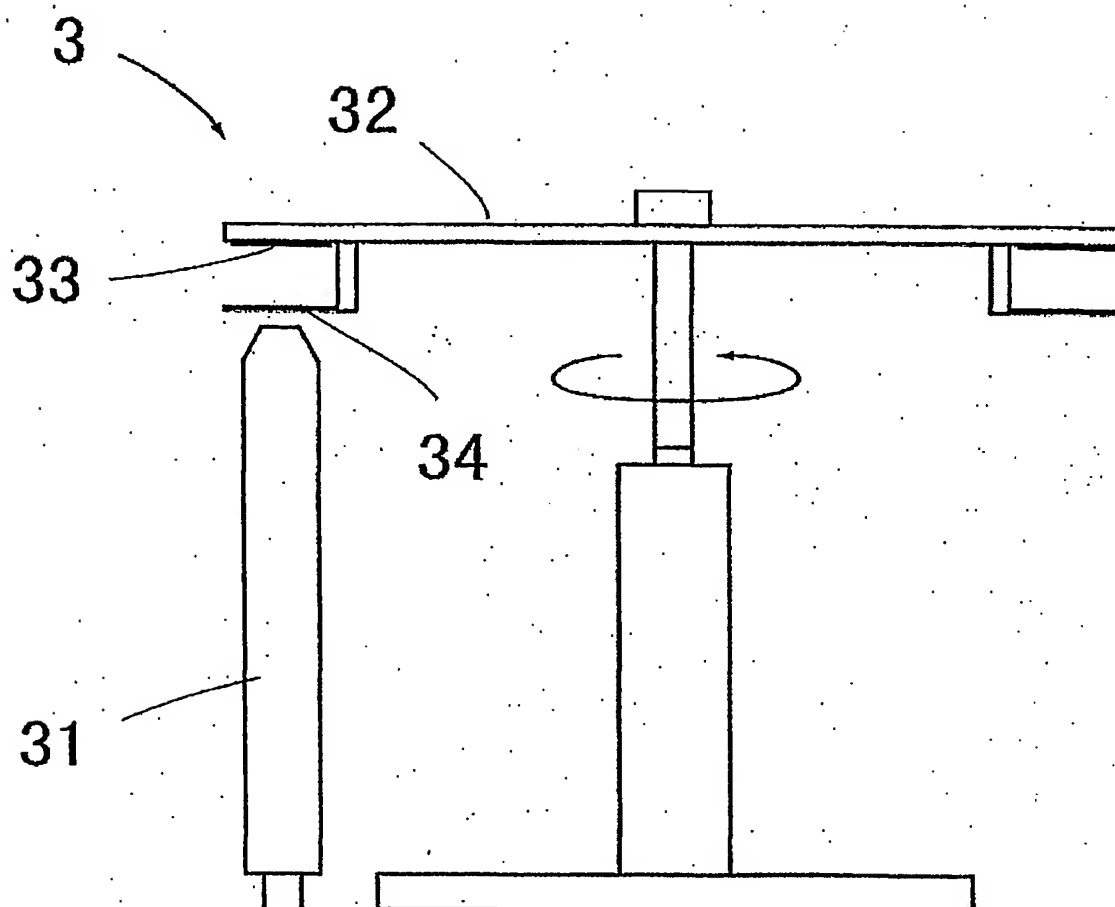
第7図



第8図



第9図





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09305

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> C23C 24/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> C23C 24/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A E	JP 2000-34581 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 02 February, 2000 (02.02.2000) (Family: none)	1-46

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
09 January, 2002 (09.01.02)

Date of mailing of the international search report  
22 January, 2002 (22.01.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C23C 24/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C23C 24/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A E	JP 2000-34581 A (株式会社豊田中央研究所) 2000.02.02 (ファミリーなし)	1-46

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.01.02

国際調査報告の発送日

22.01.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀



4E

8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3424